## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-202358

(43)Date of publication of application: 10.08.1993

(51)IntCL

CO9K 19/42 CO7F 7/08 C09K 19/40 GO2F 1/1333

(21)Application number : 04-098559

(22)Date of filing:

26.03.1992

(71)Applicant:

**IDEMITSU KOSAN CO LTD** 

(72)Inventor:

YUASA KOYO **IDO MOTOHISA** 

**WATANABE RYUSUKE** 

(30)Priority

Priority number: 03112112

Priority date: 18.04.1991

Priority country: JP

#### (54) LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND INFORMATION DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a liquid crystal composition containing a specific liquid crystalline copolymer and a low molecular liquid crystal compound, working in a wide temperature range including room temperature, having high film formability and high orientation by a dynamic orientation method in the bending direction, etc., and rapidly responding to the change in an electric field.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a liquid crystalline copolymer comprising repeating units of formula I ((a), (b) are 2-5; (d) is 0-3; (e) is 1-20; R1 is group of formula II (R2 is COOR3 [R3 is group of formula III (R4, R5 are methyl, halogen; (f) 0-10; (g) is 0, 1; (h) is 1-11, but when R5 is methyl, (h) is not 1; \* is asymmetric carbon)], etc.]], or a liquid crystalline copolymer comprising repeating units of formulas IV and V [(j) is 0-3; (k) is 2-7; R6 is optically active alkyl of formula VI ((m) is 0-3; (n) is 2-7), etc.], the (IV/V) molar ratio between the formulas IV and V being 1/99 to 99/1, and (B) a low molecular liquid crystal compound, the molar fraction of the component A being 5-99wt.%.

**LEGAL STATUS** 

[Date of request for examination]

15.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

10.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision

of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3124824

[Date of registration]

27.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

2000-05009

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

07.04.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# (19)日本国特許庁(JP)

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

# (12) 公開特許公報(A)

FΙ

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-202358

技術表示箇所

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

	7457 411		
Α	8018-4H		
	7457—4H		
500			
	9225-2K		
		:	審査請求 未請求 請求項の数13(全 27 頁)
特顯平4-98559		(71)出願人	000183646
			出光興産株式会社
平成 4年(1992) 3月	月26日		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(72)発明者	湯浅 公洋
特願平3-112112			千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株
平3(1991)4月18日	3		式会社内
日本(JP)		(72)発明者	井戸 元久
			千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株
			式会社内
		(72)発明者	
			千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株
			式会社内
		(74)代理人	· · · · · · · ·
		(1.5)(42)(	八年工 网络 日八
	500 特顯平4-98559 平成4年(1992)3月 特顯平3-112112 平3(1991)4月18日	500 9225-2K 特顯平4-98559 平成4年(1992)3月26日 特顯平3-112112 平3(1991)4月18日	A 8018-4H 7457-4H 5 0 0 9225-2K

## (54)【発明の名称】 液晶組成物及びそれを用いた情報表示体

識別記号

# (57)【要約】

【目的】 室温を含む広い温度範囲で動作し、製膜性及び曲げ配向などの力学的配向法に対して高い配向性を持ち、かつ電界変化に対して高速で応答する液晶組成物を提供する。

【構成】 主鎖にアルキル鎖とシロキサン鎖を有する液晶性共重合体と低分子液晶化合物とを含有し、液晶性共重合体の分率が5~99重量%である液晶組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式で表される繰り返し単位

[I]【化1】

$$\begin{array}{c|ccccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \hline -\{(CH_2)_s - CH(CH_2)_s - Si - (OSi)_d - OSi\} \\ \hline & & CH_3 & CH_3 \\ \hline & & CH_3 & CH_3 \\ \hline & & CH_3 & CH_3 \\ \hline \end{array}$$

{式中、a及びbは2~5の整数、dは0~3の整数、

【化2】

eは1~20の整数であり、Riは

$$-\bigcirc -\bigcirc -R^2 , -\bigcirc -\cos -\bigcirc --$$

である。ただし、R2は-COOR3、-OR3または-OCOR3であ り、R3は、

#### 【化3】

であり、R4及びR5はメチル基又はハロゲン原子であり、 fは0~10の整数、gは0又は1、hは1~11の整 数であり(R5がメチル基である場合、hは1ではな い。)、\*は不斉炭素原子を示す。} からなる液晶性共 重合体又は下記の一般式で表される繰り返し単位 [ I I] 及び[III]

【化4】

{式中、a、b、d及びeは上記と同じであり、jは0 3の整数、kは2~7の整数であり、R<sup>6</sup>は一般式[I V] で表わされる光学活性アルキル基又は一般式 [V]

で表わされる光学不活性アルキル基 【化5】

(ただし、式中のmは0~3の整数、nは2~7の整数 であり、\*は不斉炭素原子を示す。)を表す。} からな り、繰り返し単位[II]と[III]のモル比([I []/[III])  $\dot{m}$   $(1/99) \sim (99/1)$   $\ddot{m}$ 

る液晶性共重合体と低分子液晶化合物とを含有する液晶。 組成物であって、液晶性共重合体と低分子液晶化合物と の合計に対する液晶性共重合体の分率が5~99重量% であることを特徴とする液晶組成物。

【請求項2】 液晶組成物が強誘電性液晶相又は反強誘 電性液晶相を示す請求項1記載の液晶組成物。

【請求項3】 低分子液晶化合物が液晶組成物に含有される液晶性共重合体のメソーゲン基と同じ構造を分子内

$$\begin{array}{c} - & & \\ \bigcirc & & \\ & &$$

に有するものである請求項1記載の液晶組成物。

【請求項4】 液晶性共重合体が繰り返し単位 [I] からなり、かつR<sup>i</sup>が

[化6]

であるものであり、低分子液晶化合物が液晶性共重合体 の繰り返し単位 [I]を構成している3環モノマーであ って、下記一般式 【化7】

$$H_2C = CH(CH_2)_{a-2} - CH(CH_2)_{b-2}CH = CH_2$$

$$O(CH_2)_e OR^7$$

(式中、R<sup>7</sup> は

である。) で表わされるものである請求項1記載の液晶 組成物。

【請求項5】 液晶性共重合体が繰り返し単位 [II] 及び [III] からなるものであり、低分子液晶化合物

$$H_2C=CH(CH_2)_{a-2}-CH-(CH_2)_{b-2}CH=CH_2$$

$$0(CH_2)_{a}0-(CH_2)_{a}0$$

が液晶性共重合体の繰り返し単位 [II]を構成している3環モノマーであって、下記一般式

【化8】

$$CH_8$$
 $O - COO - (CH_2)$ 
 $CH_8$ 
 $CH$ 

で表わされるものである請求項1記載の液晶組成物。

【請求項6】 液晶組成物が2色性を有する請求項1記載の液晶組成物。

【請求項7】 液晶組成物が非液晶高分子物質を含有する請求項1記載の液晶組成物。

【請求項8】 請求項1記載の液晶組成物を電極付可撓性基板で挟持してなる液晶表示素子、液晶表示素子の表示内容を外部から無線信号で受信する受信部、受信部からの信号に応じて液晶表示素子を駆動する駆動回路及び駆動回路に電源を供給する電源部を含むことを特徴とする情報表示体。

【請求項9】 液晶表示素子がその液晶組成物のスメクチック層法線が液晶表示素子の縦方向となるように水平配向処理されているものである請求項6記載の情報表示体。

【請求項10】 液晶表示素子が曲面状の表示面を有する請求項6記載の情報表示体。

【請求項11】 液晶表示素子が複数含まれている請求項6記載の情報表示体。

【請求項12】 電源部が太陽電池又はフィルム状薄型 電池からなる請求項6記載の情報表示体。

【請求項13】 受信部がアンテナ部と受信回路からなり、アンテナ部が平面状又は曲面状の誘電体のシート上に導体を形成してなる厚み10mm以下のものである請求項6記載の情報表示体。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示素子や液晶光 学素子、液晶記憶素子等に好適に使用することのできる 液晶組成物に関する。また本発明は、その液晶組成物を 用いたニュースや広告等の表示に好適な情報表示体に関する。

#### [0002]

【従来の技術】液晶素子に使用する液晶組成物として、不斉炭素を有する高分子液晶性化合物と低分子液晶性化合物からなる高分子液晶組成物が提案されている(特開昭63-284291号公報)。しかし、例示されている側鎖型高分子液晶は通常のアルキレイトやシロキサン鎖であるので側鎖間隔が十分でなく、分子量を大きくすると低分子液晶を十分に混合できなくなって高速化が難しくなる。したがって本来の高分子性を保ちつつ高速の組成物を得ることが難しいという問題がある。またカイラルスメクチックC相を示す温度範囲が狭いので、低分子液晶の混合によっても室温を含む広い温度範囲で動作する組成物が得られにくいという問題がある。

【0003】また、情報表示体として、液晶ディスプレイと表示内容を保持する記憶部とインターフェースを行う制御部とホストプロセッサとの接続をするコネクタ部と電源を供給するバッテリ部を含むディスプレイが提案されている(特開昭64-70793号公報)。このディスプレイはホストプロセッサと切り離しても内容が表示できる。しかし、ホストプロセッサと切り離したときの表示に記憶部を動作させているので電力を必要とすること、表示内容を変化させるためにはその都度ホストプ

ロセッサと接続しなければならないこと、従来の液晶ディスプレイを使用しているので大面積化が難しいことなどの問題がある。.

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、室温を含む 広い温度範囲で動作し、製膜性及び曲げ配向などの力学 的配向法に対して高い配向性を持ち、チルト角 (2 θ) の制御が可能で、かつ電界変化に対して高速で応答する 液晶組成物を提供しようとするものである。

【0005】本発明はまた、大面積かつ曲面表示が可能であり、簡単な駆動制御回路でバラエティーに富んだ内容の表示が可能であり、機械的ショックに強く外部電源が不要で薄型軽量化が可能な情報表示体を提供しようとするものである。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、主鎖にアルキル鎖とシロキサン鎖とを有する液晶性共重合体と低分子液晶化合物とを特定の割合で含有する液晶組成物により、前記課題が解決されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

【0007】すなわち本発明は、下記の一般式で表される繰り返し単位 [I]

【化9】

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \hline -\{(CH_2)_{\bullet} - CH(CH_2)_{\bullet} - Si - (0Si)_4 - 0Si\} - \\ \hline CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \hline CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \end{array} \qquad \begin{bmatrix} I \end{bmatrix}$$

 ${式中、a及びbは2~5の整数、dは0~3の整数、eは1~20の整数であり、<math>R^1$ は

【化10】

である。ただし、R<sup>2</sup>は-COOR<sup>3</sup>、-OR<sup>3</sup>または-OCOR<sup>3</sup>であ り、R<sup>3</sup>は、

#### 【化11】

$$\begin{array}{ccc}
R^4 & R^5 \\
 & | & | \\
 & -(CH_2)_t - (CH)_g - CH - (CH_2)_h - H
\end{array}$$

であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はメチル基又はハロゲン原子であり、 fは0~10の整数、gは0又は1、hは1~11の整 数であり(R<sup>5</sup>がメチル基である場合、hは1ではない。)、\*は不斉炭素原子を示す。}からなる液晶性共 重合体又は下記の一般式で表される繰り返し単位[I I]及び[III]

【化12】

【式中、a、b、d及びeは上記と同じであり、jは0 ~3の整数、kは2~7の整数であり、R<sup>6</sup>は一般式 [I V]で表わされる光学活性アルキル基又は一般式 [V]

(ただし、式中のmは0~3の整数、nは2~7の整数であり、\*は不斉炭素原子を示す。)を表す。}からなり、繰り返し単位 [II]と [III]のモル比([II]/[III])が(1/99)~(99/1)である液晶性共重合体と低分子液晶化合物とを含有する液晶組成物であって、液晶性共重合体と低分子液晶化合物との合計に対する液晶性共重合体の分率が5~99重量%であることを特徴とする液晶組成物を提供するものである。

【0008】本発明に用いる液晶性共重合体としては、 上記一般式 [I] からなるもの又は一般式 [II] 及び [III] からなるものを用いる。このように液晶性共 重合体として、主鎖にアルキル鎖とシロキサン鎖とを有する側鎖型高分子液晶を用いることにより、室温を含む広い温度範囲で動作し、製膜性、配向性に優れた液晶組成物が得られる。液晶性共重合体の重量平均分子量Mwとしては、1000以上が好ましく、通常1000~10万が好ましい。液晶性共重合体は2~3量体のオリゴマー液晶であってもよい。具体的には、一般式[I]からなる液晶性共重合体としては、下記の繰り返し単位からなる液晶性共重合体が挙げられる。

で表わされる光学不活性アルキル基

【0009】 【化14】

【化13】

(a) 
$$\leftarrow C_2H_4CHC_3H_6 \rightarrow CH_3$$
  
 $O(CH_2)_{10}O \leftarrow COOCHC_3H_7$ 

【化15】

【化16】

СН3 СН3

【化17】

【0010】また、一般式 [II] 及び [III] からなる液晶性共重合体としては、繰り返し単位 [II] と [III] のモル比([II] / [III]) が (1/99)  $\sim$  (99/1) であるものを用いる。この範囲内では、好ましくは([II] / [III]) が (40/60)  $\sim$  (95/5) である。このような一般式 [I

I] 及び [III] からなる液晶性共重合体のうち、式中 a が 2 又は 3、b が 5 -a、d が 0 又は 1、e が 2 ~ 2 0 の整数であるものが好ましい。具体的には、下記に示される液晶性共重合体が挙げられる。

【0011】 【化18】

【0012】本発明に用いられる低分子液晶化合物としては、公知の低分子液晶化合物を特に制限なく好適に用いることができる。得られる液晶組成物の液晶相を示す温度範囲やチルト角、電界変化に対する応答時間等の調整をするために、2種以上の低分子液晶化合物の混合物でもよい。低分子液晶化合物の分子量を規定するのは困難であるが、本発明に用いられる低分子液晶化合物は構造上繰り返し単位を有しない液晶化合物であり、モノマー液晶化合物をも含む。

【0013】また、低分子液晶化合物が液晶組成物に含有される液晶性共重合体のメソーゲン基と同じ構造を分子内に有するものであると、液晶組成物のチルト角(2

θ)を大きく減少させることなく電界応答性を向上させることができて好ましい。ここで液晶性共重合体のメソーゲン基とは、液晶性共重合体の側鎖からスペーサー部及びフレキシブルな末端基を除いた環状基部分を意味する。このような低分子液晶化合物としては、

【0014】(1) そのメソーゲン基のみが液晶性共 重合体のメソーゲン基と同じであるもの、

【0015】(2) 液晶性共重合体の側鎖のメソーゲン基からフレキシブルな末端基までと同じ構造を分子内に有するもの、例えば一般式

$$C_xH_{2x+1}OR^1$$
 あるいは  
【化19】

$$C_xH_{2x+1}0-\bigcirc -C00-\bigcirc -C00-(CH_2)_1CH(CH_2)_x-H$$
 $Xi$ 
 $C_xH_{2x+1}0-\bigcirc -C00-\bigcirc -C00R^6$ 

【0016】(3) 液晶性共重合体の繰り返し単位を構成する液晶性モノマー、即ち液晶性共重合体が繰り返し単位[I]からなるものである場合は、下記一般式【化20】

$$CH_2 = CH(CH_2)_{a-2} - CH - (CH_2)_{b-2}CH = CH_2$$

$$0 (CH_2)_{e} OR^{1}$$

(式中、a、b、e及びR<sup>1</sup>は上記と同じ意味を有する。)で表わされる低分子液晶化合物、また液晶性共重合体が繰り返し単位 [II] 及び [III] からなるものである場合は、下記一般式

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \left( \text{CH}_2 \right)_{a-2} - \text{CH} - \left( \text{CH}_2 \right)_{b-2} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{O} \left( \text{CH}_2 \right)_{a} \text{O} - \bigcirc \\ \text{O} - \bigcirc \\ \text{COO} - \bigcirc \\ \text{COO} - \bigcirc \\ \text{CH}_2 \right)_{b} - \text{CH} \left( \text{CH}_2 \right)_{b} - \text{H}_2 \\ \text{CH} \left( \text{CH}_2 \right)_{b} - \text{COO} - \bigcirc \\ \text{CH}_3 \right)_{b} - \text{COO} - \bigcirc \\ \text{CH}_2 \right)_{b} - \text{COO} - \bigcirc \\ \text{CH}_3 \right)_{b} - \text{COO} - \bigcirc \\ \text{CH}_4 \right)_{b} - \text{COO} - \bigcirc \\ \text{CH}_5 - \text{COO$$

又は

$$CH_2 = CH(CH_2)_{a-2} - CH - (CH_2)_{b-2}CH = CH_2$$

$$0(CH_2)_{a}0 - COO - COOR^6$$

(式中、a、b、e、j、k及びR<sup>6</sup>は上記と同じ意味を 有する。)で表わされる低分子液晶化合物などが挙げら れる。

【0017】このように同じメソーゲン基を有する液晶

$$-\bigcirc - \cos -\bigcirc - R^{2}$$

性共重合体と低分子液晶化合物とからなる液晶組成物の中でも特に好ましいものは、液晶性共重合体が繰り返し単位 [I] からなり、かつR<sup>1</sup>が

【化22】

であるものであり、低分子液晶化合物が液晶性共重合体

の繰り返し単位[1]を構成している3環モノマーであ

って、下記一般式

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \left( \text{CH}_2 \right)_{2-2} - \text{CH} \left( \text{CH}_2 \right)_{b-2} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{O} \left( \text{CH}_2 \right)_{e} \text{OR}^7 \\ \text{($\pm \pm + \ R^7$ i$$\pm$} \\ \text{O} - \text{COO} - \text{O} - \text{R}^2 \ , \\ \text{O} - \text{R}^2 \ , \\ \text{O} - \text{R}^2 \ , \\ \text{O} - \text{COO} - \text{O} - \text{R}^2 \ , \\ \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{R}^2 \ , \\ \text{$$

である。)で表わされるものである液晶組成物、及び 【0018】液晶性共重合体が繰り返し単位 [II]及び [III] からなるものであり、低分子液晶化合物が 液晶性共重合体の繰り返し単位 [II] を構成している 3環モノマーであって、下記一般式 【化24】

で表わされるものである液晶組成物である。本発明に用いられる低分子液晶化合物の具体例としては、以下のようなものが挙げられる。

【0019】 【化25】

$$CH2 = CHCHCH2CH = CH2$$

$$CH3$$

$$O(CH2)1
$$O(CH2)1$$

$$O(CH2)1
$$O(CH3)$$

$$O(CH3)1$$

$$O(CH3)1
$$O(CH3)$$

$$O(CH3)1
$$O(CH3)$$

$$O$$$$$$$$$$

$$CH_2 = CHCHCH_2CH = CH_2$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_2)_{10}O - COOCHC_6H_{12}$ 

$$C_{9}H_{1}_{9}O - \bigcirc - \langle \bigcap_{N} - C_{9}H_{1}_{9} \rangle$$

【化26】

【化27】

【0020】また、メソーゲン基を同じくする液晶性共 重合体と低分子液晶化合物の組み合せの具体例として は、例えば、液晶性共重合体として上記(k)で表され る液晶性共重合体を用いる場合、低分子液晶化合物とし ては、以下に示すような**①**~**③**の低分子液晶化合物が好ましい。

【化28】

# $x=6\sim14$

## $x=6\sim14$

 $x=6\sim14$ 

ここで、xとしては8~12が好ましい。

【0021】液晶性共重合体と低分子液晶化合物の混合 方法としては、特に制限はなく、直接混合でも溶液混合 でもよい。例えば、溶液混合としては液晶性共重合体と低分子液晶化合物の所定量を容器に入れてジクロルメタン等の溶媒に溶解し混合して溶媒を蒸発させる方法が好適である。混合比率としては、液晶性共重合体と低分子液晶化合物との合計に対する液晶性共重合体の分率を5~99重量%とする。好ましくは10~95重量%である。液晶性共重合体の分率が5重量%未満では液晶組成物の製膜性、配向性が低下する。99重量%を超えると

電界変化に対する応答時間が長くなる。

【0022】液晶性共重合体と低分子液晶化合物の混合は、液晶組成物が電界応答性に優れた強誘電性液晶相又は反強誘電性液晶相を示すような組成となるように行うことが好ましい。このような組成は化合物により異なるので一概には規定できないが、強誘電性液晶相又は反強誘電性液晶相は本組成物中に含有される化合物の少なくとも1つに不斉炭素を導入することで容易に発現できる。特に、先に例示した液晶性共重合体は広い温度範囲で強誘電性液晶相を示すので、適当な低分子液晶化合物の混合により、得られる液晶組成物が室温を含む広い温

度範囲で強誘電性液晶相を示すようにすることができる。

【0023】また、2色性色素の混合又はこの色素部位と被晶性部位との共重合体を用いて、液晶組成物に2色性を付与することも好ましい。2色性色素としては、従来のゲストホスト型液晶表示素子に用いることのできる公知の色素を好適に用いることができる。具体的には例えば、アントラキノン誘導体、アン誘導体、ジアン誘導体、メロシアニン誘導体、テトラジン誘導体などが挙げられる。これらを1種又は2種以上混合して用いることができる。色素の色としては容易に高コントラスト化できる黒色色素が好ましい。

【0024】一般に低分子液晶化合物の分率を大きくす ることで液晶組成物の電界応答性を向上させることがで きるが、液晶組成物の製膜性や液晶表示素子とした場合 の機械的強度が低下する場合がある。このような場合に は、非液晶高分子物質を2~30重量%含有する液晶組 成物とすることも好ましい。非液晶高分子物質として は、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ アクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミ ド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポ リカーボネート、ジカルボン酸誘導体とジオール誘導体 との縮合反応によって得られるポリエステル、ジカルボ ン酸誘導体とジアミン誘導体との縮合反応によって得ら れるポリアミド及びジカルボン酸誘導体とモノアルコー ル、モノアミン誘導体との縮合反応によって得られるポ リアミド等が挙げられる。特に、PMMA(ポリメチル メタクリレート)、PBMA(ポリプチルメタクリレー ト) などのアクリル系熱可塑性樹脂が好ましい。

【0025】本発明はまた、上記の液晶組成物を電極付可撓性基板で挟持してなる液晶表示素子、液晶表示素子の表示内容を外部から無線信号で受信する受信部、受信部からの信号に応じて液晶表示素子を駆動する駆動回路及び駆動回路に電源を供給する電源部を含むことを特徴とする情報表示体を提供するものである。

【0026】本発明の情報表示体は液晶表示素子、受信部、駆動回路及び電源部が一体化されたものであり、情報表示体全体が保護カバーなどによりまとめられていることが好ましい。液晶表示素子は、上記の液晶組成物を電極付可撓性基板で挟持してなる。可撓性基板としては、液晶表示素子に通常用いるものを好適に使用することができる。例えば、一軸又は二軸延伸ポリスルホンンマレフタレートなどの結晶性ポリマー、ポリスルホンンマリエーテルスルホンなどの非結晶性ポリマー、ポリカーボネート、ナイロン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ナイロン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ナイロン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ナイロン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ナイロン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ナイロン等のポリアミドなどを挙げることができる。このような可撓性基板を用いることで、液晶表示を得ることが可積、曲面表示が可能な液晶表示素子を得ることができる。また、電源オフ後も表示が消えない液晶表示素できる。また、電源オフ後も表示が消えない液晶表示素

子を得ることができる。

【0027】可撓性基板に形成されている電極としては、液晶表示素子に通常用いられるものを好適に使用することができ、透明又は半透明のものが好ましい。例えば、NESA膜やITO膜からなるものが挙げられる。電極パターンとしては、必要とする表示内容に応じてドットマトリクス表示用のストライプ状としたり、セグメント表示用のパターンとしたり、これらを混在させてもよい。

【0028】上記の液晶組成物の電極付可撓性基板による挟持方法としては、特に制限なく公知の方法を適用することができる。特に、可撓性基板を用いるので、電極付き可撓性基板の電極面への液晶組成物の塗布、対向基板へのラミネートを連続して行う方法が生産性に優れて好ましい。また、液晶表示素子はその液晶組成物のスメクチック層法線が液晶表示素子の縦方向となるように水平配向処理されていることが好ましい。このように水平配向処理されていることが好ましい。このように水で記したより、横方向の視野角が向上し、電車、バスなどに情報表示体を設置したときにも視認性を向上することができる。配向処理方法としては、特に制限はないが、連続、高速生産性に優れた曲げ配向法(特開平2-1032号公報記載)等の力学的配向法を用いると、ラビング膜などの配向制御膜を不要とすることができて好ましい。

【0029】また、本発明の情報表示体には液晶表示素子が複数含まれていてもよい。例えば、液晶表示素子の生産装置の限界が幅30cmであればその幅の液晶表示素子を3枚並べることにより幅90cmの情報表示面を有する情報表示体とすることができる。

【0030】液晶表示素子の表示内容を外部から無線信 号で受信する受信部としては、例えば、アンテナ部と受 信回路からなるものがこのましい。この受信部で外部か ら送信された内容を受信し、液晶表示素子にその内容を 表示する。アンテナ部としては、装置全体を小型にする ために、平面状又は曲面状の誘電体のシート上に導体を 形成してなる厚み10mm以下のものが好適である。導 体としては金属の箔又はテープが好適である。アンテナ 部をより小型化するためにローディングコイルを用いた りインピーダンス変換回路を使用してもよい。バスや電 車等の移動体で使用する場合には送信所との方向が変化 するので、指向性の小さい髙利得型のアンテナ、例え ば、垂直ダイポールアンテナ、ダイバシティアンテナ、 グランドプレーンアンテナ、スリーブアンテナ、ループ アンテナ、ホイップアンテナ、アンブレラ型アンテナ等 からなるアンテナ部が好適に用いられる。十分に電界強 度が大きいときにはアンテナ部の一部をバスや電車など の車体に接続してもよい。受信回路としては、公知の方 法で構成したものを好適に用いることができる。データ 転送の形式も任意であるが、バスや電車等の移動体で使 用する場合には、外部ノイズの影響を受けにくい周波数 変調(FM)が好ましい。

【0031】受信部からの信号に応じて液晶表示素子を 駆動する駆動回路としては、低分子の強誘電性液晶に対 する方法と同じ駆動方法、回路を用いることができる。 ドットマトリクス方式の場合には、例えば、特開平1-26543号公報、特開平1-97445号公報に記載 の方法を好適に用いることができる。セグメント方式の 場合にも公知の方法を好適に用いることができる。これ らの回路構成には既存のTNセル用の駆動ドライバー I Cや各種汎用のIC等を使用できるが、電源として太陽 電池や薄型電池を用いる場合には特に消費電力の小さい CMOS型IC等を用いて構成することが好ましい。こ れらの回路は液晶表示素子と一体化してもよい。

【0032】駆動回路に電源を供給する電源部として は、装置全体を薄型、軽量化するために太陽電池又はフ イルム状薄型電池からなるものが好適である。太陽電池 を用いる場合には、適当な2次電池と組合せることで使 用場所の照度変化による影響を小さくすることができ る。このように電源部を装置に内蔵することで外部電源 工事が不要になり設置場所の自由度を増すことができ る。電源部には必要に応じて液晶表示素子や受信部を接 続してもよい。太陽電池としては、安価な非晶質シリコ ン型のものなどを好適に使用することができる。例え ば、CMOS-ICでは通常3V程度の電圧が必要であ

るが、太陽電池として回路に必要な電圧を生ずるものを 用いるか、又は直列に複数個の太陽電池を接続して必要 な電圧を得るようにする。太陽電池では使用場所の照度 が変化すると出力電圧が変化するので、定電圧回路を設 けたり、ニッカド電池などの適当な2次電池を組合せた りすることで安定化できる。太陽電池以外ではフィルム 状薄型電池が軽量性、薄型性を損わず好適である。フィ ルム状電池としては、市販のもの、例えば(株) きもと 製「でんフィル」などが好適に用いられる。

[0033]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する が、本発明はこれらの実施例に限定されるものではな

#### 実施例1~12

以下に示す液晶性共重合体(1)~(4)及び低分子液 晶化合物A~Hを用い、これらを表1に示すように混合 して液晶性共重合体1種と低分子液晶化合物1種とから なり強誘電性液晶相を示す液晶組成物を作製した。ここ で、液晶性共重合体と低分子化合物の混合は、それぞれ の所定量を計量したものを容器に入れ、これに室温でジ クロロメタンを100ml入れて溶解混合し、その後ジ クロロメタンを蒸発させて行った。

【0034】液晶性共重合体[1] 【化29】

重量平均分子量 Mw = 4130 $2 \theta = 7 3^{\circ}$ チルト角

## 相転移温度(℃)

$$\begin{array}{ccc}
I & \longleftrightarrow & S \, m \, C^{\bullet} & \longleftrightarrow & g \\
116 & 0 & & & & & \\
\end{array}$$

(I: 等方相、SmC\*: カイラルスメクチック

1,5-ヘキサジエン-3-オール0.1モル及び水素 化ナトリウム0. 17モルをTHF150ml中、室温 で1時間撹拌する。次に1,10-ジブロモデカン0. 3モルを導入し、12時間還流する。反応液を濾過、濃

(1) の合成

【0035】合成例1 液晶性共重合体「1]の合成

縮後カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的とする エーテル体(1)を得た。(収率63%)

[0036] 【化31】

【化30】

(2) の合成

上記で得られたエーテル体(1)60ミリモル、4-ヒ ドロキシ安息香酸メチルエステル60ミリモル及び炭酸 カリウム0. 2モルのアセトン150ml溶液を12時

間還流した。反応液を濾過、濃縮後カラムクロマトグラ フィーにて精製し、目的とするエーテル体(2)を得 た。(収率77%)

[0037]

【化32】

(3) の合成

[2] で得られたエーテル体 (2) 30ミリモル、水酸化ナトリウム0.1モル、エタノール50ml及び水20mlの溶液を30分還流する。反応液を500mlの水に投入し、希HCl水にてpHを2にし、反応液をエーテル抽出、乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィー

にて精製し、目的とするカルボン酸誘導体(3)を得た。(収率96%)

【0038】 【化33】

[3]で得られたカルボン酸誘導体(3)40g、塩化チオニル34m1、トルエン130mlをリフラックスコンデンサーの付いた容量1000mlの4ロフラスコに採取し、攪拌して均一溶液とした。次にピリジンを0.2ml加えた後、反応温度を65℃に昇温し、4時間加熱攪拌を継続した。この後、反応混合物をアスピレーターを用い、減圧下65℃で1時間、更に80℃で30分間加熱し、トルエンと残っている塩化チオニルを除いた。次いで、室温まで冷却した反応混合物にトルエン170mlとピリジン11.8mlを加えて均一溶液とし、その中に光学活性な1ーメチルブチル 4′ーヒドロキンビフェニルー4ーカルボキシレート30.5gを含むトルエン溶液170mlを30分間かけて攪拌しながら滴下した。この後、室温下で一晩攪拌して反応を終了した。

【0039】反応混合物を瀘過して、析出しているピリジン塩を除去した。次に、瀘液をロータリーエバポレターにかけ、滅圧下、50℃のバス温で溶剤を留去して得た濃縮物に80gの塩化メチレンを加えて攪拌し、均一で透明な溶液を作製した。この溶液を活性アルミナを充填したプレカラムとシリカゲルが充填されたメインカラムを用いた液体クロマトグラフィーで分取を行った。目的物を含む溶出液を、ロータリーエバポレーターにかけ、減圧下、50℃のバス温で溶剤を留去し、目的とするジエン化合物(4)の粗生成物を得た。この粗生成物を容量1リットルのフラスコに移し、900 m l のとするジエン化合物(、リフラックスコンデンサーをフラスコに取り付け、70℃で10分間攪拌した。白色の固体が完全に溶解して均一溶液になっていることを確認してから、フラスコを室温近くまで自然冷却した。次

に、このフラスコに栓をし、湿気が入らないようにしてから冷蔵庫に入れ4時間以上静置した。この後フラスコを取り出し、析出している白い固体を吸引瀘過で回収し、エタノールで数回洗浄した。最後に、この固体を50℃の真空乾燥機で一晩乾燥し、目的とするジエン化合物(4)を得た。収量は44.4gであった。

【0040】このジエン化合物は液晶性を示し、下記のような相転移挙動及び物性値を示す。

(Cry:結晶相、SmC\*:カイラルスメクチックC相、SmA:スメクチックA相、S1:同定していないスメクチック相)

応答時間: 41 μ s (68℃) 印加電界 ±20 MV/m

傾き角(2θ):74°(68℃)

【0041】一重付加反応一

先に得られたジエン化合物(4)3.85gとテトラメチルジシロキサン0.54gをトルエンに溶解させ、アルゴンガス気流中更に塩化白金酸・六水和物4.0mgを触媒として加えて80℃で20時間反応させた。反応終了後、室温まで放置し、活性炭を反応混合物に加え、次に50℃で10分間攪拌した後、瀘過を行い活性炭を除いた。反応混合物から減圧下、トルエンを留去し残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的の液晶性共重合体3.60gを得た。

【0042】液晶性共重合体 [2] 【化34】

重量平均分子量 Mw=3700

チルト角  $2\theta = 80^{\circ}$ 

合成 【化35】

相転移温度(℃)

$$I \longleftrightarrow SmC^{\bullet} \longleftrightarrow S1$$

82 30

【0043】合成例2 液晶性共重合体 [2]の

合成例1-[3]で得られたカルボン酸誘導体(3)43.2gと光学活性な1-メチルヘプチル 4'-ヒドロキシビフェニルー4-カルボキシレート37.9gを用いたほかは合成例1と同様にして上記ジエン化合物(5)57.8gを得た。このジエン化合物は液晶性を示し、下記のような相転移挙動及び物性値を示す。

応答時間:25 µ s (52℃)

傾き角(2θ):81° (52℃)

【0044】-重付加反応-

先に得られたジェン化合物 (5) を用いたほかは合成例 1 と全く同じ方法、条件で、目的の共重合体を得た。

【0045】液晶性共重合体[3] 【化36】

Mw = 4100x: y = 86:14

重量平均分子量 Mw=4100 チルト角 2 θ=82° 【化37】

相転移温度(℃)

 $\begin{array}{ccc}
I \longleftrightarrow S m C^* \longleftrightarrow S 1 \\
70 & 25
\end{array}$ 

【0046】合成例3 液晶性共重合体[3]の合成

ジエン化合物(4)の合成において、1-メチルヘプチル 4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボキシレートに代えて4-ヒドロキシ安息香酸1-メチルヘプチルを同モル量用いて合成反応を行った以外はジエン化合物の製造と同様に行った。

【0047】一重付加反応一

乾燥トルエン14mlに、上記で得たジエン化合物

(4) [1.82g(2.66ミリモル)] とジエン化合物(6) [0.18g(0.30ミリモル)] 及び1,1,3,3ーテトラメチルジシロキサン0.26g(1.94ミリモル) をアルゴンガスを流しながら攪拌し、均一に溶解した。次に、塩化白金酸の6水塩2.0mgを加えた後、80℃で20時間加熱攪拌した。攪拌中は、反応容器内に湿気や酸素が入らないように、極く

少量のアルゴンガスを流し続けた。重合反応が終了後、 反応混合物を濾過し、濾液よりトルエンを留去した。得 られた残渣物を3gの塩化メチレンで希釈し、シリカゲ ルを充填剤としたカラムクロマトグラフィーによって分 離、精製し、目的とする共重合体を得た。収量は1.7 4gであった。

【0048】液晶性共重合体[4]

【化38】

[0049]

【化39】

Mw = 3800x : y = 80 : 20

**重量平均分子量** Mw=3800 チルト角 2θ=76°

相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow SmC^* \longleftrightarrow g$$

$$79 \qquad -20$$

合成例4 液晶性共重合体 [4] の合成

 $\begin{array}{c} | \\ 0(CH_2)_{10}0 - \bigcirc -C00 - \bigcirc -C00(CH_2)_{5}CH_{3} \end{array}$  (7)

(7) の合成

えた後、80℃で20時間加熱攪拌した。攪拌中は、反

応容器内に湿気や酸素が入らないように、極く少量のア

ルゴンガスを流し続けた。重合反応が終了後、反応混合

合成例1で得たカルボン酸誘導体(3)15.0g(4 0.0ミリモル)、塩化チオニル9.52g(80.0ミリモル)及び乾燥トルエン50m1をフラスコに仕込み、攪拌して均一溶液とした。次にピリジン0.02m1を加え、攪拌して均一溶液とした。この後、65℃に昇温し、4時間加熱攪拌した。次いで、トルエンと過剰の塩化チオニルを減圧留去し、トルエン130m1のトルエンに溶解した4-ヒドロキシ安息香酸1-n-ヘキシル7.86g(35.4ミリモル)を30分かけて滴下した。この後、室温で18時間攪拌した。反応混合物を濾過濃縮し、シリカゲルとアルミナを充填剤としたカラムクロマトグラフィーにより目的物を得た。収量は14.7gであった。

【0050】-重付加反応-

乾燥トルエン20mlに、上記で得たジエン化合物

- (4) 2. 45g (3. 82ミリモル) とジエン化合物
- (7) 0.55g(0.95ミリモル)及び1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン0.43g(3.1

8ミリモル)をアルゴンガスを流しながら攪拌し、均一 に溶解した。次に、塩化白金酸の6水塩2.5mgを加 物を濾過し、濾液よりトルエンを留去した。得られた残 渣物を3gの塩化メチレンで希釈し、シリカゲルを充填 剤としたカラムクロマトグラフィーによって分離、精製 し、目的とする共重合体を得た。収量は2.84gであった。 【0051】低分子液晶化合物A

【0051】低分子液晶化合物A 【化40】

$$C_{10}H_{21}0 C_{10}H_{21}0 C_{1$$

#### 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow SmA \longleftrightarrow SmC^{\bullet} \longleftrightarrow S1 \longleftrightarrow Cry$$

$$129 \quad 106 \quad 51 \quad 40$$

【0052】低分子液晶化合物B 【化41】

# 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow SmA \longleftrightarrow SmC^* \longleftrightarrow g$$
91 88 25

【0053】低分子液晶化合物C 【化42】

## 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow SmA \longleftrightarrow SmC^{\bullet} \longleftrightarrow S1$$

$$125 \qquad 105 \qquad 40$$

【0054】低分子液晶化合物D 【化43】

#### 相転移温度 (℃)

$$\begin{array}{ccc}
I \longleftrightarrow SmC^* \longleftrightarrow \varepsilon \\
16 & 0
\end{array}$$

【0055】低分子液晶化合物E メルク社製 混合液晶ZLI-4655-100

# 相転移温度 (℃)

(Ch:コレステリック相)

【0056】低分子液晶化合物F 【化44】

$$C_{10}H_{21}O - \bigcirc - \bigcirc - C_{8}H_{1}$$

#### 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow N \longleftrightarrow SmA \longleftrightarrow SmC \longleftrightarrow C r y$$

$$65 \quad 61 \quad 55 \quad 30$$

(N:ネマチック相、SmC:スメクチックC

相)

【0057】低分子液晶化合物G 【化45】

#### 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow SmA \longleftrightarrow SmC^{\bullet} \longleftrightarrow S1 \longleftrightarrow Cry$$

$$118 \qquad 101 \qquad 46 \qquad 40$$

【0058】低分子液晶化合物H 【化46】

$$CH_{2}=CHCHCH_{2}CH=CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$O(CH_{2})_{1},O-COO-COO-CHC_{6}H_{1};$$

#### 相転移温度 (℃)

(SmC<sub>A</sub>\*:反強誘電性液晶相)

【0059】得られた液晶組成物の相転移温度、電界応答時間  $\tau_{10-90}$ 及びチルト角  $2\theta$  を表  $1\sim 2$  に示す。ここで、電界応答時間  $\tau_{10-90}$ は、0 ロスニコル下で  $2\mu$  mのセルに  $\pm 10$  Vの電圧を印加したときに透過光量の変化量が 10% から 90% に達するのに要する時間を室温 25%で測定したときの測定値とした。また、チルト角  $2\theta$  はクロスニコル下での消光位の変化を室温 25% で測定したときの測定値とした。

#### 【0060】実施例13~17

実施例1と同様にして、表2に示すように液晶性共重合体1種と複数の低分子液晶化合物とからなり強誘電性液晶相を示す液晶組成物を作製した。結果を表2に示す。

【0061】実施例18~20

実施例1と同様にして、表3に示すように複数の液晶性 共重合体と低分子液晶化合物1種とからなり強誘電性液 晶相を示す液晶組成物を作製した。結果を表3に示す。

### 【0062】実施例21

実施例1と同様にして、表3に示すように複数の液晶性 共重合体と複数の低分子液晶化合物とからなり強誘電性 液晶相を示す液晶組成物を作製した。結果を表3に示 す。

# 【0063】 実施例22~23

実施例1と同様にして、表3に示すように液晶性共重合体1種と低分子液晶化合物1種とからなり反強誘電性液

晶相を示す液晶組成物を作製した。結果を表3に示す。

【表1】

[0064]

	液晶性共	:重合体	低分子液晶	海品	使用重量	相散移過度	電界応答時間	チルト角
実簡例	1	2.	1	2	( m g )	(2)	( 8 11 )	(°)
1	[1.		٧		70:30	I ← → S m A ← → E I 2 4 I I 5 I 0	11.6	6 6
2	[1]		В		80:20	I ← → S m C • ← → g 1 0 7 0	16.3	7 4
တ	[1]		В		20:80	I ← → S m A ← → S m C • ← → g 9 8 9 3 − 1 0	2.1	7.4
4	[1]		C		50:50	I ← → S m A ← → S m C • ← → g I 2 0 I 0 3 I 5	8.2	гэ 80
5	[1]		S .		60:40	I ← → S m A ← → S m C * ← → g 1 1 9 1 1 1 5	10.5	6 6
9	[2]		ធ		80:20	I ← → S m C <sup>+</sup> ← → g 9 0	4.0	6 4
7	[2]		Ħ		60:40	1 ← → S m C * ← → g 8 3 – 1 0	0.8	4.7
<b>«</b>	[8]		, A		70:30	$1 \leftarrow \rightarrow S \text{ m } A \leftarrow \rightarrow S \text{ m } C \stackrel{\bullet}{\leftarrow} \rightarrow g$ $1 2 0 \qquad 1 1 3 \qquad -2 0$	12.7	7 0
6	[8]		E		70:30	1 ← → S m C * ← → g 8 6 – 1 5	2.4	5 4

【表 2】

	液晶性共童合体	童合体	低分子液晶	遥	使用重量	相転移温度	100	ナルト角
東葡囲	1	2	1	2	( <b>g</b> m)	(10)	( 9 W )	(C)
1 0	[3]		F		60:40	1 ← → S m A ← → S m C * ← → R 8 2 7 0 0	0.58	8
<b>-</b>	[4]		В		60:40	[ ← → S m C * ← → g 9 4	11.8	7.2
1 2	[4]		3		80:20	1 S m A S m C g 9 7 8 4 5	7.9	6 4
1.8	[1]		ഥ	ű4	70:20:10	1 ← → S m A ← → S m C * ← → g 1 0 2 9 1 − 1 0	5 . 4	4 B
1 4	[1]		щ	C	56:14:30	1 + + S m A + → S m C * + → g 1 1 8 1 0 8 - 3	10.2	9
1 5	[1]		ں	يعي .	6 0 : 2 0 : 2 0	I ← → S m A ← → S m C • ← → g 1 0 7 8 6 - 6	ი	φ
1 6	[2]		<u>Fat</u> .	ی	60:28:12	1 ← → S m A ← → S m C * ← → g 9 0 8 4 1 0	8	1 9
17	[8]	·	E4	Ĉ4	70:20:10	[←→SmA←→SmC•←→g 85 80 0	3.0	ត

【表3】

	液晶性块	<b>卡重合体</b>	低分子液晶	海温	使用重量	在 5 % 资	10 10 10 10 10 10	# -
米話室		1	-	2	( B E)	(a)	(ms)	T (2)
1 8	[1]	[2]	Es.		18:42:40	18:42:40 I ← → S m C • ← → B 90 - 10	1. 4	4 6
1 9	[4]	[2]	ſĽι		45:45:10	45:45:10 1 ← → S m C • ← → g 82 - 16	10.3	9 9
2 0	[1]	[8]	ম		50:40:10	50:40:10 I ← → S m A ← → S m C * ← → g 106 100 0	4	9 9
2 1	[1]	[2]	ъ	Œ	15:45	1 ← → S m C · ← → g 9 6 2 0	æ	:
23	[8]		Н		40:60	1 ← → S m C * ← → S m C x • ← → g 5 5 3 2 - 1 0	1.7	7.4
80	[1]	·	G		90:70	1 2 2 9 7 6 8 2 0	1.0	5 7

【0065】実施例24

実施例11で作製した液晶組成物に日本感光色素製の黒色色素NKX-1033を4重量%混合したところ、得られた液晶組成物の相転移温度は以下のようになった。

# 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow SmC^* \longleftrightarrow g$$

92 -10

また、この液晶組成物の電界応答時間  $\tau_{10-90}$ は 1.1.  $0 \, \text{m s}$ 、チルト角  $2 \, \theta$  は 7.1° であった。

【0066】実施例25

実施例14で作製した液晶組成物に日本化薬製の黒色色素LCD-465を5重量%混合したところ、得られた液晶組成物の相転移温度は以下のようになった。

#### 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow SmA \longleftrightarrow SmC^* \longleftrightarrow g$$

$$118 \qquad 105 \qquad -5$$

また、この液晶組成物の電界応答時間  $\tau_{10-90}$ は 9 m s、チルト角 2  $\theta$  は 6 4 ° であった。

#### 【0067】実施例26

実施例3で作製した液晶組成物をトルエンの20重量% 溶液とし、マイクログラビアコーターを用いて住友ベー クライト製ITO電極付PES(ポリエーテルスルホ ン) 基板 (幅150mm、厚み100 μm、長さ20 m)のITO電極面に溶液塗布した。溶媒蒸発後の液晶 層の厚みは約2. 5μmであった。次いで、何も塗布し ていない同様の基板をITO電極面が液晶層と接するよ うに、2本のロール(幅200mm、直径80mmのシ リコンゴム製のもの及び鉄製のもの)を用いてラミネー トし、未配向素子とした。更に、図1に示すような3本 のロール3 (幅200mm、直径100mmの鉄製) よ りなる曲げ配向装置を用いて、未配向素子1を配向処理 し、配向素子2を得た。ここで、ライン速度はv=8m /分、各ロールの表面温度はT₁=110℃、T₂=90 ℃、 T<sub>3</sub>=85℃とした。この配向処理後、長尺の配向 素子から長さ20cm分を切出して所望の液晶表示素子 を得た。これを直交する偏光板間に配置し、25℃で電 極間に±10 Vの直流電圧を印加したところ、黒及び黄 色の変化をし、そのコントラスト比は約110であっ た。また、明るい状態、すなわち黄色のときの色は液晶 表示素子全面にわたって極めて均一なものであった。

#### 【0068】比較例1

低分子液晶化合物 B のみを用い、実施例 2 6 と同じ方法 で素子化し、配向処理を行った。配向条件はv=8m/ 分、T₁=100℃、T₂=85℃、T₃=80℃とし た。液晶層の厚みは約2μmであった。次いで、実施例 26と同様に長さ20cmを切出し、直交偏光板間に配 置してで25℃で電極間に±10Vの直流電圧を印加し たところ、黒及び薄い黄色の変化をし、コントラスト比 は30であった。また、明状態の薄い黄色の中に濃い黄 色や白色のまだら部分が見られ、膜厚があまり均一にな っていないことが明らかであった。また、偏光顕微鏡観 察ではジグザグ欠陥が多数見られ、実施例26で得た液 晶表示素子よりも液晶層厚が薄いにもかかわらず、液晶 化合物の配向性が低いことが分った。以上から、液晶性 共重合体が20重量%程度しか含有されない実施例26 で作製した液晶組成物の場合でも、低分子液晶化合物の みの場合と比べて十分に高い製膜性、配向性が得られる ことが明らかである。

#### 【0069】実施例27

実施例26で作製した液晶表示素子を室温(25℃)で

配向処理時の曲げ方向と直角の方向に曲げていったとこ ろ、曲率半径が4cmとなったところで液晶組成物の配 向が破壊された。そこで、液晶組成物にPMMA(ポリ メチルメタクリレート、和光純薬社製、重量平均分子量 120000)を5重量%だけ加え、実施例26と同様 に20重量%トルエン溶液とし、実施例26と同じ方 法、同じ配向条件で液晶表示素子を作製した。得られた 液晶表示素子のコントラスト比は95であった。また、 この液晶表示素子を配向処理時の曲げ方向と直角の方向 に曲げていったところ、曲率半径が2cmとなるまでは 液晶組成物の配向が保たれた。このことから液晶組成物 中の高分子液晶の分率が小さいときなど液晶表示素子の 強度に不足がある場合には、非液晶高分子物質を少量混 合することで、コントラストを大きく低下させることな く液晶表示素子の強度を改善できることが明らかになっ た。

# 【0070】実施例28

実施例17で作製した液晶組成物を9.2gと熱可塑性 樹脂としてPMMA(ポリメチルメタクリレート、和光 純薬社製、重量平均分子量120000)を0.8gに ジクロルメタンを30g加えて25重量%の溶液とし、 ストライプ状のITO電極付PES基板(幅300m m、厚み100μm、長さ10mのロール状)のITO 電極面にマイクログラビアコーターで塗布した。溶媒蒸 発後、一対の加圧ロール対(幅500mm、直径80m mのクロムメッキ鉄製のもの及びゴム製のもの)でIT O電極のストライプ方向が直角な同種基板を I T O電極 面が液晶層と接するようにラミネートした。液晶層の厚 みは約3μmであった。その後直ちに図1に示した3本 のロールからなる曲げ配向装置により一軸配向処理を行 った。ここで、ロールは全て直径80mmのクロムメッ キを施した鉄製であり、ロール間隔は1mmとした。ま た、ライン速度はv=2m/分、各ロールの表面温度は  $T_1 = 90$  ℃、 $T_2 = 80$  ℃、 $T_3 = 80$  ℃とし、第1 ロ ールで液晶組成物を急速に等方相に加熱し、更に続けて 第2、第3ロールでSmA相まで冷却しながら曲げ変形 を与えた。この配向処理により、液晶組成物のスメクチ ック層法線が、液晶表示素子の縦方向、即ち、ロールの 軸方向にある水平配向状態が得られた。

【0071】本配向処理の後、長尺の配向素子から接着 剤が硬化した約5分後に長さ800mmずつ2枚を切出 し、この2枚の液晶表示素子を平行な偏光板間に挟持し て、図2に示すような情報表示体を構成した。この情報 表示体は、液晶表示素子5、アンテナ部6、受信回路 7、駆動回路8及び太陽電池9を一体化し、情報表示体 全体をプラスチック製の保護ケース4によりまとめたも のである。2枚の液晶表示素子5による表示部の表示面 積は600mm×800mmである。アンテナ部6は短 縮型ダイポールアンテナからなり、ポリイミドからなる シート状の平面上に銅箔で設けられた厚み5mmのもの とした。このアンテナ部6からの信号は受信回路7に接続され更に駆動回路8に伝えられ、その信号に応じた駆動回路8からの駆動信号によって液晶表示素子5に情報が表示される。また、電源となる太陽電池9にはアモルファスシリコンからなる市販品を用いた。電圧は4.5 Vである。

【0072】本情報表示体により表示を試みたところ、屋外はもとより、夜間室内の蛍光灯の明るさで十分動作することが確認できた。コントラストは反射型で20以上が確保できた。また、薄型の強誘電性高分子液晶表示素子を用い、しかも配向方向(スメクチック層法線方向)を縦方向にしたので、斜め横からの視認性に優れ、±80°まではコントラスト10以上を確保でき、しかも黒っぽい青の表示色の変化もなかった。

【0073】本情報表示体の重量は僅か2.1kgであり、全体の大きさは800mm×1000mm×20mmと非常に軽量、薄型のものになった。次に、この情報表示体を90°横にして同様に横方向からの視認性を調べたところ、±40°以上斜めからはコントラスト10を割り、しかも表示色が次第に青から薄い茶色へと変化した。このことから、配向方向を液晶表示素子の縦方向にすることが情報表示体として好ましいことが明らかであった。

#### 【0074】実施例29

実施例1で作製した強誘電性高分子液晶組成物を用いて、図3に示すような情報表示体を試作した。液晶表示素子の作製法は実施例26と同様とした。液晶組成物のスメクチック層法線が液晶表示素子の縦方向となるように液晶表示素子を配向処理した。

【0075】保護ケース4は直径1500mm、高さ400mmの円筒形であり、その側面に液晶表示素子5を設け、上部にダイバシティーアンテナからなるアンテナ部6と太陽電池9を設けた。また、この円筒形ケースの内部に受信回路と駆動回路を設置した。10は脚部である

【0076】この情報表示体で表示を行ったところ、屋外及び屋内で十分な表示が可能であった。また、可撓性基板を用いたので本実施例のような曲面での表示が可能であり、意外性を付与した多用な表示が可能である。また、液晶組成物の配向方向を液晶表示素子の縦方向としたので横方向からの視認性に優れ、曲面であるにもかかわらず表示文字のすべてを認識でき、色むらもなかった。

【0077】更に、消費電力は全体でもごく僅かであったので、太陽電池を(株)きもと製の「でんフィル」(フィルム型電池 $54 \, \mathrm{mm} \times 85 \, \mathrm{mm} \times 0.5 \, \mathrm{mm}$ )に交換したが、 $1 \, \mathrm{FUL}$ 動作した。脚部を除いた情報表示体の重量は約 $1.8 \, \mathrm{kg}$ と軽量であった。

【0078】液晶性共重合体 [5] 【化47】

重量平均分子量

Mw = 2800

チルト角

 $2 \theta = 7 4^{\circ}$ 

### 相転移温度(℃)

 $I \longleftrightarrow SmC^* \longleftrightarrow g$ 

103

-10

【0079】合成例5 液晶性共重合体 [5] の合成

- 重付加反応-

シラン化合物として1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン1.14gを用いたほか は合成例1と全く同じ方法、条件で、目的の共重合体を 得た。

【0080】液晶性共重合体「6] 【化48】

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> -(C2H4CHC3H6SiO-SiO-SiO-Si)-CH<sub>3</sub>  $0(CH_2)_{10}0-(C)-C00$ 

重量平均分子量

Mw = 2600

 $2 \theta = 8 3^{\circ}$ チルト角

# 相転移温度(℃) $I \longleftrightarrow SmC^* \longleftrightarrow S1$

35

【0081】合成例6 液晶性共重合体 [6] の合成 - 重付加反応-

ジエン化合物として合成例2で得たジエン化合物(5) 4.07g、シラン化合物として1,1,3,3,5, 5、7、7-オクタメチルテトラシロキサン1、14g を用いたほかは合成例1と全く同じ方法、条件で、目的 の共重合体を得た。

【0082】低分子液晶化合物 I

チッソ社製 混合液晶CS-1015

#### 相転移温度(℃)

$$I \longleftrightarrow C h \longleftrightarrow S mA \longleftrightarrow S mC^* \longleftrightarrow C r y$$

$$78 \quad 68 \qquad 57 \qquad -17$$

78

68

-17

【0083】低分子液晶化合物 J

【化49】

## 相転移温度(℃)

Sx:未同定のスメクチック相(不安定な相であるた め、2℃/minで温度を変化させて測定を行った。) 【0084】低分子液晶化合物K 【化50】

$$C_{\theta}H_{1\theta}O-\bigcirc\bigcirc-\bigcirc\stackrel{N}{\bigcirc}-C_{\theta}H_{1\theta}$$

#### 相転移温度 (℃)

低分子液晶化合物L

【化51】

$$C_9H_{19}O-\langle \bigcirc \rangle -COO-\langle \bigcirc \rangle -OC_7H_{15}$$

# 相転移温度 (℃)

$$I \longleftrightarrow N \longleftrightarrow SmA \longleftrightarrow SmC \longleftrightarrow C r y$$
85 77 76 55

【0085】実施例30~34

実施例1と同様にして、表4に示すように液晶性共重合 体1種と低分子液晶化合物1種とからなり強誘電性液晶 相を示す液晶組成物を作製した。結果を表4に示す。

【0086】実施例35~38

実施例1と同様にして、表4に示すように液晶性共重合 体1種と複数の低分子液晶化合物とからなり強誘電性液 晶相を示す液晶組成物を作製した。結果を表4に示す。

【0087】実施例39~41

実施例1と同様にして、表4に示すように複数の液晶性 共重合体と低分子液晶化合物 1 種とからなり強誘電性液 晶相を示す液晶組成物を作製した。結果を表4に示す。

【0088】実施例42

実施例1と同様にして、表4に示すように複数の液晶性 共重合体と複数の低分子液晶化合物とからなり強誘電性 液晶相を示す液晶組成物を作製した。結果を表4に示

す。

【表4】

																									-		
チルト角	20 (°)	æ		47		<b>3</b>		51		47		42		47		45		45		55		23		51		48	
電界応答時間	t13-90 (ES)	4.6		2.9		3.2		1.0		2.4		3.2		3.0		9.6		1.3		2.9		0.9	<u> </u>	1.5		2,1	
相転移圖度	(a)	I←→SmA←→SmC*←→g	109 92 -20>	I←→SmA←→SmC* ←→g	101 93 -10	I←→SmA←→SmC•←→8	92 60 -12	I←→SmC*←→S1	82 15	I←→SmA←→SmC* ←→8	96 86 -20>	I←→SmA←→SmC* ←→B	105 88 -20>	I←→SmC*←→8	3	1←→SmA←→SmC* ←→S1	83 75 10	I←→SmA←→SmC* ←→S1	0 62 98	I←→SmC*←→S1	100 -10	I←→SmA←→SmC* ←→S1	85 74 15	[←→SmA←→SmC* ←→g	89 81 0	I←→SmA←→SmC*←→8	5 L 08
使用重量	(mg)	70:30		67:33	•	67:33		65:35		75:25		70:20:10		42:28:30		40:21:39		40:20:40		40:40:20		20:50:30		30:40:30		20:50:20	:10
液晶	2		ï									٦		Œ		Ŀ,		Ŀ.		)   .						11	
低分子液晶	1	ĭ		Œ		n		노		Ŀ		យ		æ		H		В		ഥ		124		ţe.		Ŀ.	
_	2																			[2]		[8]		[8]		[9]	
液晶性共重合体	1	[1]		==		(1)		[3]		[2]	,	[1]		Ξ		[2]		[2]		[1]		[1]		(1)		[1]	
	実施例	30		31		32		33		34		35		36		37		38		38		40		41		42	

【0089】表1~表4に示したように、主鎖がアルキル鎖とシロキサン鎖を有する側鎖型高分子液晶である液晶性共重合体と低分子液晶化合物の組合せにより、製膜性、配向性に優れ、かつ高速電界応答性を有する組成物が容易に得られた。

【0090】また、液晶組成物に含有される液晶性共重合体のメソーゲン基と同じ構造を分子内に有する低分子液晶化合物を用いた場合には、チルト角 $2\theta$ を大きく減少させることなく高速電界応答性を実現できた。

[0091]

【発明の効果】本発明の液晶組成物は、室温を含む広い 温度範囲で動作し、製膜性及び曲げ配向などの力学的配 向法に対して高い配向性を持ち、かつ電界変化に対して 高速で応答するものである。また本発明の情報表示体 は、大面積かつ曲面表示が可能であり、簡単な駆動制御 回路でバラエティーに富んだ内容の表示が可能であり、 機械的ショックに強く外部電源が不要で薄型軽量化が可 能なものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した配向装置を示す説明図であ

る。

【図2】実施例28で製造した情報表示体の構成を示す 斜視説明図である。

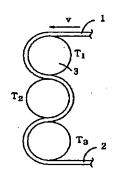
【図3】実施例29で製造した情報表示体の構成を示す 斜視説明図である。

# 【符号の説明】

- 1 未配向素子
- 2 配向素子

- 3 ロール
- 4 保護ケース
- 5 液晶表示素子
- 6 アンテナ部7 受信回路
- 8 駆動回路
- 9 太陽電池
- 10 脚部

【図1】



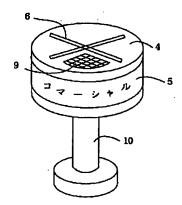
- 1 destroyate
- 2 配向家・

5

【図2】

7 文语四略 8 彩彩回路 9 大公会会

[図3]



- 4 保護ケース
- 5 被品惠示案子
- 6 アンテナ部
- 9 太陽電池
- 10 **E**

THIS PAGE BLANK (USPTO)